

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 1 150 370 A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
31.10.2001 Patentblatt 2001/44

(51) Int Cl.7: **H01M 4/96, H01M 8/10**

(21) Anmeldenummer: 01108966.1

(22) Anmeldetag: 10.04.2001

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE TR**
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: 28.04.2000 EP 00109276

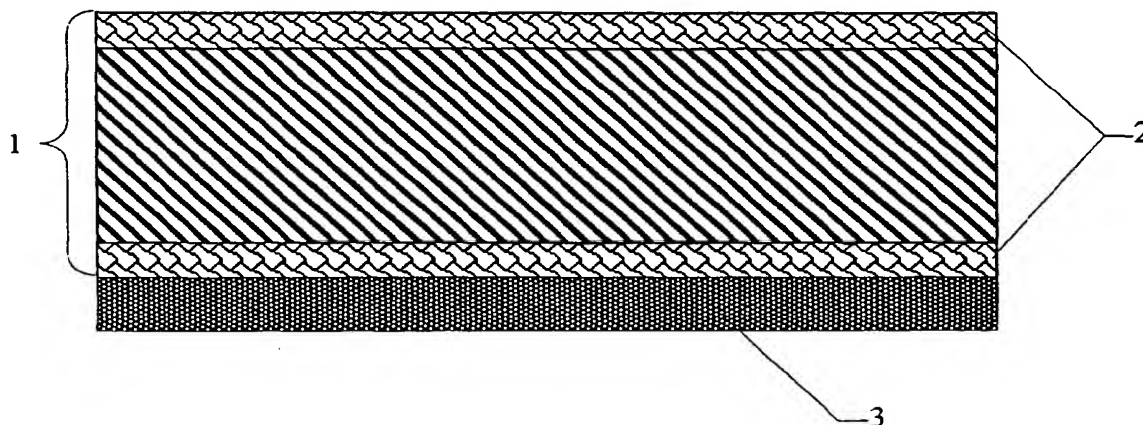
(71) Anmelder: **dmc2 Degussa Metals Catalysts
Cerdec AG**
60287 Frankfurt am Main (DE)

(72) Erfinder:
• **Zuber, Ralf, Dr.**
63762 Grossostheim (DE)
• **Bayer, Armin**
63579 Freigericht (DE)
• **Fehl, Knut**
36381 Schlüchtern-Ramholz (DE)
• **Bänisch, Volker**
63526 Erlensee (DE)
• **Lehmann, Thomas, Dr.**
63505 Langenselbold (DE)

(54) Gasverteilerstrukturen und Gasdiffusionselektroden für Polymerelektrolyt-Brennstoffzellen

(57) Die Erfindung betrifft eine Gasverteilerstruktur für Polymerelektrolyt-Brennstoffzellen, welche einen hydrophobierten, blattförmigen Kohlenstoffträger enthält, der von zwei Oberflächen begrenzt wird. Die Gasverteilerstruktur enthält auf einer der beiden Oberflächen des Kohlenstoffträgers eine Kontaktschicht aus einer innigen Mischung aus wenigstens einem hydrophoben Polymer und feinteiligen Kohlenstoffpartikeln mit einem Anteil der Kohlenstoffpartikel am Gesamtgewicht der Kontaktschicht von 40 bis 90 Gew.-%, wobei das

hydrophobe Polymer ausgewählt ist aus der Gruppe Polyethylen, Polypropylen und Polytetrafluorethylen. Die Gasverteilerstruktur ist dadurch gekennzeichnet, daß die Hydrophobierung des Kohlenstoffträgers aus wenigstens einem hydrophoben Polymer besteht und auf zwei Schichten beschränkt ist, die jeweils von den beiden Oberflächen des Kohlenstoffträgers bis in eine Tiefe von 5 bis 40 µm reichen und das Porenvolumen des Kohlenstoffträgers im Bereich der hydrophoben Schichten zu 20 bis 60 % ausfüllt.

**Figur 1****EP 1 150 370 A2**

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft Gasverteilerstrukturen und Gasdiffusionselektroden für Brennstoffzellen, insbesondere PEM-Brennstoffzellen, bei denen ein festes Polymer als Elektrolyt eingesetzt wird.

[0002] Brennstoffzellen wandeln einen Brennstoff und ein Oxidationsmittel örtlich voneinander getrennt an zwei Elektroden in Strom, Wärme und Wasser um. Als Brennstoff kann Wasserstoff oder ein wasserstoffreiches Gas, als Oxidationsmittel Sauerstoff oder Luft dienen. Der Vorgang der Energieumwandlung in der Brennstoffzelle zeichnet sich durch einen besonders hohen Wirkungsgrad aus. Aus diesem Grunde gewinnen Brennstoffzellen in Kombination mit Elektromotoren zunehmend Bedeutung als Alternative für herkömmliche Verbrennungskraftmaschinen.

[0003] Die sogenannte Polymerelektrolyt-Brennstoffzelle (PEM-Brennstoffzelle) eignet sich aufgrund ihrer kompakten Bauweise, ihrer Leistungsdichte sowie ihres hohen Wirkungsgrades für den Einsatz als Energiewandler in Elektroautomobilen.

[0004] Die PEM-Brennstoffzelle besteht aus einer stapelweisen Anordnung ("Stack") von Membran-Elektrodeneinheiten (MEE), zwischen denen bipolare Platten zur Gaszufuhr und Stromleitung angeordnet sind. Eine Membran-Elektrodeneinheit besteht aus einer Polymerelektrolyt-Membran, die auf beiden Seiten mit Reaktionsschichten, den Elektroden, versehen ist. Eine der Reaktionsschichten ist als Anode für die Oxidation von Wasserstoff und die zweite Reaktionsschicht als Kathode für die Reduktion von Sauerstoff ausgebildet. Auf die Elektroden werden sogenannte Gasverteilerstrukturen aus Kohlefaserpapier oder Kohlefasergewebe aufgebracht, die einen guten Zugang der Reaktionsgase zu den Elektroden und eine gute Ableitung des Zellenstroms ermöglichen. Anode und Kathode enthalten sogenannte Elektrokatalysatoren, die die jeweilige Reaktion (Oxidation von Wasserstoff beziehungsweise Reduktion von Sauerstoff) katalytisch unterstützen. Als katalytisch aktive Komponenten werden bevorzugt die Metalle der Platingruppe des Periodensystems der Elemente eingesetzt. In der Mehrzahl werden sogenannte Trägerkatalysatoren verwendet, bei denen die katalytisch aktiven Platingruppenmetalle in hochdisperser Form auf die Oberfläche eines leitfähigen Trägermaterials aufgebracht wurden. Die mittlere Kristallitgröße der Platingruppenmetalle liegt dabei etwa zwischen 1 und 10 nm. Als Trägermaterialien haben sich feinteilige Ruße bewährt.

[0005] Die Polymerelektrolyt-Membran besteht aus Protonen leitenden Polymematerialien. Diese Materialien werden im folgenden auch kurz als Ionomer bezeichnet. Bevorzugt wird ein Tetrafluorethylen-Fluorvinylether-Copolymer mit Säurefunktionen, insbesondere Sulfonsäuregruppen, verwendet. Ein solches Material wird zum Beispiel unter dem Handelsnamen Nafion® von E.I. DuPont vertrieben. Es sind jedoch auch andere, insbesondere fluorfreie Ionomermaterialien, wie sulfonierte Polyetherketone oder Arylketone oder Polybenzimidazole einsetzbar.

[0006] Für den breiten kommerziellen Einsatz von PEM-Brennstoffzellen in Kraftfahrzeugen ist eine weitere Verbesserung der elektrochemischen Zellenleistung sowie eine deutliche Verminderung der Systemkosten notwendig.

[0007] Eine wesentliche Voraussetzung für eine Steigerung der Zellenleistung ist eine optimale Zu- und Abfuhr der jeweiligen Reaktivgasmischungen zu und von den katalytisch aktiven Zentren der Katalysatorschichten. Neben der Zufuhr von Wasserstoff zur Anode muss das Ionomermaterial der Anode ständig durch Wasserdampf (Befeuchtungswasser) befeuchtet werden, um eine optimale Protonen-Leitfähigkeit zu gewährleisten. Das an der Kathode gebildete Wasser (Reaktionswasser) muss kontinuierlich abgeführt werden, um eine Flutung des Porensystems der Kathode und damit eine Behinderung der Versorgung mit Sauerstoff zu vermeiden.

[0008] Die US-PS 4,293,396 beschreibt eine Gasdiffusionselektrode, die aus einem offenporigen, leitfähigen Kohlefasergewebe besteht. Eine homogene Mischung aus katalysierten Kohlenstoffpartikeln und hydrophoben Partikeln eines Bindermaterials ist gleichmäßig über das Kohlefasergewebe verteilt und in die offenen Poren eingebracht. Als hydrophobes Bindermaterial wird Teflon® (PTFE) verwendet. Gemäß einem Artikel von Wilson, Valerio und Gottesfeld (Electrochimica Acta Vol. 40, No 3., pp. 355 bis 363, 1995) führt die Imprägnierung des Kohlefasergewebes mit der Ruß/Teflon®-Mischung zu einem porösen Körper mit Poren hauptsächlich in der Größe der Ruß-Partikel von etwa 10 nm. Die Gasdiffusionselektroden der US-PS 4,293,396 sind also mit einem mikroporösen Material gefüllt.

[0009] Die US-PS 4,564,427 beschreibt eine Kathode mit einer Barrieren-Schicht für eine elektrochemische Zelle. Die Kathode besteht aus einem Kohlefasersubstrat, welches auf einer Oberfläche mit der Barrieren-Schicht versehen ist, die aus einer Mischung von Ruß und PTFE besteht. Die Porengröße dieser Schicht wird mit 0,2 bis 0,5 µm angegeben. Die Barrieren-Schicht ist somit ebenfalls mikroporös. Sie dient als Unterlage für die Kathodenschicht.

[0010] Die deutsche Offenlegungsschrift DE 195 44 323 A1 stellt eine Gasdiffusionselektrode für Polymerelektrolyt-Brennstoffzellen vor, die ein Kohlefaservlies enthält, das mit einer Mischung aus einer Ruß-Suspension und einer Polytetrafluorethylen-Suspension beschichtet und anschließend gesintert ist.

[0011] In der EP 0 869 568 wird eine Gasverteilerstruktur beschrieben, die aus einem Kohlefasergewebe besteht, das auf der der Katalysatorschicht zugewandten Seite mit einer Beschichtung aus Ruß und einem Fluorpolymer versehen wurde.

[0012] Die in der US-PS 4,293,396, der DE 195 44 323 A1 und der EP 0 869 568 beschriebenen Gasdiffusionselektroden und Gasverteilerstrukturen sind stark hydrophob und werden durch Befeuchtungs- und Reaktionswasser nicht geflutet. Allerdings wird durch die Füllung der Makroporen der gesamten Schicht mit einer mikroporösen Masse aus

Ruß und Polytetrafluorethylen (PTFE) der freie Zutritt der Reaktivgasmischungen zur Katalysatorschicht deutlich behindert. Dies führt zu niedrigen Leistungswerten im Betrieb mit verdünnten Gasen, wie Luft und Reformatgas, insbesondere bei niedriger Stöchiometrie, das heißt hoher Gasausnutzung.

[0013] In der kanadische Patentanmeldung CA 2,052,221 wird ein hydrophobes, poröses und gleichzeitig elektrisch leitfähiges Material beschrieben, das aus einem porösen und elektrisch leitfähigen, blattförmigen Material und einem hydrophoben Polymer besteht, das in das blattförmige Material durch Imprägnieren eingebracht wird. Der Anteil des Polymers beträgt 2 bis 14 Gew.-%.

[0014] In der WO 97/13287 wird eine elektrochemische Zelle beschrieben, die eine Gasverteilerstruktur beinhaltet, die aus zwei Schichten besteht, wobei die Poren der ersten Schicht kleiner sind als die der zweiten Schicht und die zweite Schicht eine Porosität von mindestens 82 % und eine mittlere Porengröße von mindestens 10 µm aufweist. Ebenfalls wird eine nicht gewebte Gasverteilerstruktur beschrieben, deren zweite Schicht eine Porosität von mindestens 50 % und eine mittlere Porenweite von 35 µm aufweist. Die Porengröße der feinporigen, das heißt mikroporösen, Schicht wird mit 0,1 bis 10 µm und ihre Porosität mit wenigstens 10 % angegeben.

[0015] Die in der WO 97/13287 beschriebenen Gasverteilerstrukturen erleiden besonders im Betrieb mit befeuchteten Reaktivgasen bei hoher Stromdichte, niedrigem Reaktivgasdruck und niedriger Stöchiometrie Leistungseinbrüche durch Flutung der Gasverteilerstrukturen mit Reaktiv- oder Befeuchtungswasser.

[0016] Die EP 0 928 036 A1 beschreibt eine elektrokatalytische Gasdiffusionselektrode auf der Basis eines Kohlefasergerewebes, welche auf einer oder auf beiden Oberflächen ein oder mehrere mikroporöse Schichten aus verschiedenen Mischungen von Ruß und PTFE aufweist.

[0017] In der WO 99/56335 wird eine Unterstützungsschicht beschrieben, die den gleichzeitigen Transport von Gasen und Flüssigkeiten erleichtern soll. Sie besteht aus einem porösen Kohlefasergerewebstrat, das 75-95 % hydrophobes Porenvolumen und 5-25 % hydrophile Poren aufweist. Beide Anteile liegen in einer Schicht vermischt vor und stehen in direktem Kontakt. Auch hier sind Poren mit großer Porenweite von einigen 10 µm vorhanden, die bei starkem Anfall von Produktwasser oder bei starker Befeuchtung geflutet werden. Dies führt vor allem bei hoher Stromdichte zu Gas-transportproblemen.

[0018] In den US-Patentschriften 4,927,514 und 5,441,823 werden Luft-Kathoden und Prozesse zu deren Herstellung beschrieben. Sie bestehen aus einer porösen Trägerschicht aus Kohlenstoff und hydrophobem Polymer, die mit einer aktiven Schicht in Kontakt steht. Diese Schichten werden mit Stützstrukturen aus dünnen Metallnetzen verbunden und versintert. In der US 4,927,514 werden die aktive Schicht und die Trägerschicht noch zusätzlich mit Polymer verbunden. Nachteil der genannten Elektroden ist auch hier der geringe Anteil an offenem Porenvolumen in der Trägerschicht. Dies führt zu niedrigen Leistungswerten im Betrieb mit verdünnten Gasen, wie Luft und Reformatgas, insbesondere bei niedriger Stöchiometrie, das heißt hoher Gasausnutzung. Die eingesetzten Metallnetzstrukturen sind außerdem unter den Arbeitsbedingungen der PEM-Brennstoffzellen der Korrosion unterworfen.

[0019] Es war daher die Aufgabe der vorliegenden Erfindung, verbesserte Gasverteilerstrukturen und Gasdiffusionselektroden für Polymerelektrolyt-Brennstoffzellen sowie Verfahren zu ihrer Herstellung bereitzustellen, die die beschriebenen Nachteile des Standes der Technik vermeiden.

[0020] Diese Aufgabe wird durch eine Gasverteilerstruktur für Polymerelektrolyt-Brennstoffzellen gelöst, welche einen hydrophobierten, blattförmigen Kohlenstoffträger enthält, der von zwei Oberflächen begrenzt wird. Die Gasverteilerstruktur enthält auf einer der beiden Oberflächen des Kohlenstoffträgers eine Kontaktschicht aus einer innigen Mischung aus wenigstens einem hydrophoben Polymer und feinteiligen Kohlenstoffpartikeln mit einem Anteil der Kohlenstoffpartikel am Gesamtgewicht der Kontaktschicht von 40 bis 90 Gew.-%, wobei das hydrophobe Polymer ausgewählt ist aus der Gruppe Polyethylen, Polypropylen und Polytetrafluorethylen. Die Gasverteilerstruktur ist dadurch gekennzeichnet, daß die Hydrophobierung des Kohlenstoffträgers aus wenigstens einem hydrophoben Polymer besteht und auf zwei Schichten beschränkt ist, die jeweils von den beiden Oberflächen des Kohlenstoffträgers bis in eine Tiefe von 5 bis 40 µm reichen und das Porenvolumen des Kohlenstoffträgers im Bereich der hydrophoben Schichten zu 20 bis 60 % ausfüllt.

[0021] Die erfindungsgemäße Gasverteilerstruktur ist also aus vier Schichten aufgebaut. Der innere Bereich des Kohlenstoffträgers bildet die erste Schicht und weist kein hydrophobes Polymer auf. Diese erste Schicht wird beidseitig von jeweils einer hydrophoben Schicht begrenzt. Die beiden hydrophoben Schichten bilden einen integralen Teil des Kohlenstoffträgers. Sie erstrecken sich von den beiden Oberflächen des Kohlenstoffträgers bis in eine gewisse Tiefe des Trägers. Die Kontaktschicht ist die vierte Schicht der Gasverteilerstruktur und befindet sich auf einer der beiden hydrophoben Schichten.

[0022] Der Kohlenstoffträger wird bevorzugt durch ein makroporöses Kohlefasergerewebstrat mit einer Schichtdicke zwischen 100 und 400 µm gebildet, welches eine unregelmäßige Struktur aufweisen oder aber auch gewebt sein kann. Bevorzugt wird Kohlefaserpapier oder Kohlefasergerewebe verwendet. Diese Materialien haben eine Porosität zwischen 60 und 90 % und mittlere Porendurchmesser zwischen 20 und 50 µm. Im Rahmen dieser Erfindung werden poröse Materialien mit mittleren Porendurchmessern oberhalb von 10 µm als grobporig oder makroporös und Materialien mit mittleren Porendurchmessern unterhalb von 10 µm als feinporig oder mikroporös bezeichnet.

[0023] Die beiden hydrophoben Schichten enthalten wenigstens ein hydrophobes Polymer ausgewählt aus der Gruppe Polyethylen, Polypropylen und Polytetrafluorethylen. Alternativ zu den genannten hydrophoben Polymeren können auch andere organische oder anorganische, hydrophobe Materialien eingesetzt werden. Die Dicke der hydrophoben Schichten beträgt 5 bis 40 μm , bevorzugt 10 bis 20 μm . Für bestimmte Anwendungsfälle kann die Schichtdicke der hydrophoben Schicht auf Anoden- und Kathodenseite unterschiedlich sein. So ist es für den Betrieb des Brennstoffzellensystems nahe Atmosphärendruck vorteilhaft, auf der Anodenseite eine Schichtdicke von 10 bis 25 μm und auf der Kathodenseite von 5 bis 15 μm zu haben.

[0024] Die Hydrophobierung der beiden hydrophoben Schichten besteht aus einem hydrophoben Polymer oder einer Polymemischung und ist von den Oberflächen des Kohlenstoffträgers bis in die gewünschte Tiefe in die Poren des Trägers eingebracht, wobei das hydrophobe Polymer das Porenvolumen des Kohlenstoffträgers im Bereich der hydrophoben Schichten zu 20 bis 60 %, bevorzugt zwischen 40 und 60 % ausfüllt. Hierbei ist es nicht notwendig, dem hydrophoben Polymer Kohlenstofffasern oder Kohlenstoffpartikel zuzusetzen, da die elektrische Leitung von den Fasern des Kohlenstoffträgers übernommen wird. Durch die Hydrophobierung wird die Porosität der beiden hydrophoben Schichten gegenüber dem unbehandelten Kohlenstoffträger vermindert, die mittlere Porengröße der verbleibenden Poren bleibt jedoch nahezu erhalten.

[0025] Als Kontaktschicht wird im Rahmen dieser Erfindung diejenige Schicht der Gasverteilerstruktur verstanden, die in der Brennstoffzelle mit der Elektroden-schicht in Kontakt steht. Die Kontaktschicht enthält eine innige Mischung aus wenigstens einem hydrophoben Polymer und feinteiligen Kohlenstoffpartikeln, wobei der Anteil der Kohlenstoffpartikel am Gesamtgewicht der Kontaktschicht 40 bis 90 Gew.-% beträgt. Als hydrophobe Materialien für die Kontaktschicht können dieselben Materialien wie für die hydrophoben Schichten eingesetzt werden. Die Dicke der Kontaktschicht beträgt zwischen 5 und 100 μm .

[0026] Die beschriebene Gasverteilerstruktur kann zur Herstellung von Gasdiffusionselektroden und von kompletten Membran-Elektrodeneinheiten verwendet werden. Zur Herstellung einer Gasdiffusionselektrode wird auf die Kontaktschicht der Gasverteilerstruktur eine Elektroden-schicht aufgebracht, die einen Elektrokatalysator enthält. Solche Elektroden-schichten sind zum Beispiel in den deutschen Patentanmeldungen DE 196 11 510 A1, DE 198 12 592 und DE 198 37 669 beschrieben. Sie bestehen zumeist aus einem Ionomer und einem darin dispergierten Elektrokatalysator. Je nach dem, ob eine Anode oder Kathode hergestellt werden soll, muss eine entsprechende Katalysator eingesetzt werden. Die in den genannten Patentanmeldungen beschriebenen Elektroden-schichten sind ebenfalls porös mit einer Porosität zwischen 40 und 70 %. Ihre Dicke beträgt zwischen 5 und 100 μm .

[0027] Eine komplette Membran-Elektrodeneinheit einer Brennstoffzelle enthält eine Polymerelektrolyt-Membran mit beidseitig aufgebrachten Gasdiffusionselektroden.

[0028] Die erfindungsgemäße Gasverteilerstruktur und die daraus aufgebauten Gasdiffusionselektroden und Membran-Elektrodeneinheiten ermöglichen einen guten Zugang der Reaktivgase zu den katalytisch aktiven Zentren der Membran-Elektrodeneinheit, eine effektive Befeuchtung des Ionomers in den Katalysatorschichten und der Membran und den problemlosen Abtransport des Reaktionsprodukts Wasser von der Kathodenseite der Membran-Elektrodeneinheiten.

[0029] Die Kontaktschicht weist eine feine Porenstruktur mit Porendurchmessern von unter 10 μm auf. Dadurch wird ein optimaler Transport der Reaktivgase gewährleistet. Die feinen Poren können aufgrund ihrer hydrophoben Natur und ihres kleinen Porendurchmessers nicht mit kondensiertem Wasser geflutet werden, was den Gastransport behindern würde.

[0030] Besonders wichtig sind die beiden hydrophoben Schichten der Gasverteilerstruktur. Sie verhindern, dass flüssiges Wasser in den grobporigen Kohlenstoffträger eindringt und sein Porensystem flutet.

[0031] Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Gasverteilerstrukturen können kommerzielle, grobporige Kohlefasersubstrate verwendet werden. Es gibt verschiedene Substratmaterialien, die sich in Struktur, Herstellungsverfahren und Eigenschaften unterscheiden. Beispiele für solche Materialien sind Toray-Papier, oder das gewebte Kohlefaservlies AvCarb 1071 HCB von Textron Inc.

[0032] Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Gasverteilerstrukturen werden die grobporigen Kohlefasersubstrate in einem ersten Arbeitsschritt an der Ober- und Unterseite mit den hydrophoben Schichten versehen. Das kann auf verschiedene Art und Weise geschehen.

[0033] Zur Einbringung der hydrophoben Schichten in den Kohlenstoffträger kann er zum Beispiel nacheinander auf jeder Seite mit einer Paste aus einem pulverförmigen, hydrophoben Polymer und einer flüssigen Phase beschichtet und getrocknet werden. Bei der flüssigen Phase kann es sich um Wasser oder um organische Flüssigkeiten oder Mischungen davon handeln. Nach dem letzten Trocknungsvorgang liegt eine dreischichtige Struktur vor, die zur Versinterung und Einbringung des Polymers bis zur gewünschten Tiefe in den Kohlenstoffträger calciniert wird, das heißt die Struktur wird bis über den Schmelzpunkt des gewählten Polymers erhitzt. Dies kann zum Beispiel bei Einsatz von PTFE durch Erhitzen auf über 330 °C erreicht werden.

[0034] Zur Beschichtung des Kohlenstoffträgers mit der Paste eignen sich zum Beispiel Rakelverfahren oder andere Auftragstechniken. Nach der Versinterung des Polymers wird abschließend auf eine der beiden hydrophoben Schichten

die Kontaktschicht unter Verwendung einer Tinte, welche ein hydrophobes Polymer und feine Kohlenstoffpartikel enthält, aufgebracht, getrocknet und erneut calciniert. Alternativ kann auf die Zwischencalcinierung vor dem Aufbringen der Kontaktschicht verzichtet werden. In diesem Fall wird nur einmal eine Calcinierung nach dem Aufbringen der Kontaktschicht vorgenommen. Bevorzugt werden jedoch beide Calcinierungen durchgeführt, da dies eine gute Ausbildung der vier Schichten der Gasverteilerstruktur gewährleistet.

[0035] Eine weitere Möglichkeit zur Aufbringung der hydrophoben Schichten ist die Verbindung der Oberflächen des Kohlenstoffträgers mit grobporigen Vliesen oder dünnen Folien aus hydrophobem Polymer. Die Folien werden auf beide Seiten des Kohlenstoffträgers aufgelegt und dann durch Anwendung von Druck und Hitze mit dem Kohlenstoffträger verbunden. Dabei wird durch Auswahl geeigneter Parameter eine ausreichend hydrophobe Schicht mit der gewünschten Porosität hergestellt. Beim Einsatz von PTFE kann dies durch kurzzeitiges Erhitzen auf über 330 °C erreicht werden. Dabei ist es günstig, die aufgelegten Folien während dieses Prozeßschrittes zu fixieren.

[0036] Weiterhin kann eine gezielte Oberflächen-Imprägnierung mit Lösungen oder Dispersionen von hydrophobem Polymer durchgeführt werden. Der imprägnierte Kohlenstoffträger wird unter freiem Luftzutritt zu seinen beiden Oberflächen und unter starkem Luftaustausch bei Temperaturen bis 250 °C getrocknet. Besonders bevorzugt ist die Trocknung in einem Umlufttrockenschrank bei 60 bis 220, bevorzugt bei 80 bis 140 °C. Beide Oberflächen der Kohlefaser-substrate müssen dabei für die Umluft zugänglich sein. Dadurch kommt es zu einer Fixierung des hydrophoben Polymers nahe den beiden Oberflächen des Kohlefaser-substrates, besonders innerhalb der ersten 20 µm an beiden Seiten des Substrates.

[0037] Die mit den beschriebenen Verfahren herstellbaren hydrophoben Schichten reichen von jeder Oberfläche des Kohlenstoffträgers ausgehend bis in eine gewisse Tiefe in den Träger hinein und füllen dabei seine Poren zum Teil aus. Durch geeignete Wahl der Verfahrensparameter (verwendetes Polymermaterial, Menge des aufgetragenen Polymermaterials, Calciniertemperatur und Calcinierdauer) kann die Eindringtiefe der Schichten auf einen Wert zwischen 5 und 40 µm festgelegt werden. Bevorzugt werden Schichtdicken zwischen 10 und 20 µm gewählt. Erfahrungsgemäß werden die Poren des Kohlenstoffträgers im Bereich der hydrophoben Schichten mit den beschriebenen Verfahren zu 20 bis 60% mit Polymer gefüllt.

[0038] Zur Herstellung der Kontaktschicht wird eine auftragbare Dispersion von Leitfähigkeitsrußen oder Graphit mit hydrophoben Polymeren hergestellt. Die flüssige Phase dieser Dispersion kann zum Beispiel eine Mischung aus einem organischen Lösungsmittel und Wasser sein. Eine solche Dispersion wird im folgenden auch als Tinte bezeichnet. Geeignete Ruße oder Graphite für diesen Zweck sind zum Beispiel Vulcan XC72 von Cabot oder HSAG 300 von Timcal. Als hydrophobe Polymere eignen sich auch hier Polyethylen, Polypropylen, Polytetrafluorethylen oder andere organische oder anorganische, hydrophobe Materialien. Bewährt haben sich Polytetrafluorethylen oder Polypropylen. Der Kohlenstoffanteil in der Tinte liegt je nach Anwendung zwischen 40 und 90 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht aus Kohlenstoff und Polymer. Die rheologische Eigenschaften der Tinte können durch geeignete Additive an das jeweilige Auftragsverfahren angepasst werden.

[0039] Nach Vereinigung der Komponenten wird die Tinte homogenisiert. Dabei können bekannte Hilfsmittel zum Einsatz kommen, wie zum Beispiel Hochgeschwindigkeitsrührer, Ultraschallbäder oder Dreiwalzwerke.

[0040] Die homogenisierte Mischung kann mittels verschiedener Techniken auf die oben beschriebene dreischichtige Struktur aufgebracht werden. Hierzu gehören zum Beispiel das Sprühen, Pinseln, Streichen oder Drucken.

[0041] Die aufgetragene Schicht wird bei Temperaturen zwischen 60 und 140, bevorzugt zwischen 80 und 120 °C, getrocknet. In einem weiteren thermischen Behandlungsschritt wird die Schicht calciniert, um das in der Schicht enthaltene hydrophobe Polymer zu versintern und rheologische Additive und Porenbildner auszubrennen. Im Falle von Polytetrafluorethylen liegt die Sintertemperatur oberhalb von 330 °C. Beim Einsatz von anderen hydrophoben Polymeren sind die Behandlungstemperaturen entsprechend anzupassen.

[0042] Die Kontaktschicht weist Schichtdicken zwischen 5 und 100, bevorzugt zwischen 10 und 30 µm auf. Unterhalb einer Dicke von 5 µm wird die Schicht aufgrund ihrer porösen Struktur unregelmäßig. Daraus resultiert eine verminderte elektrische Leitfähigkeit. Oberhalb von 60 µm wird der Gastransport durch den langen Diffusionsweg zu langsam. Für die häufigsten Anwendungsfälle haben sich Schichtdicken zwischen 10 und 30 µm besonders bewährt.

[0043] Die folgenden Beispiele und Figuren verdeutlichen das Wesen der Erfindung. Es zeigen:

Figur 1: Schematische Darstellung der erfindungsgemäßen Gasverteilerstruktur

Figur 2: Zellspannung in Abhängigkeit von der Stromdichte bei Luftbetrieb für die MEE von Beispiel 1, Beispiel 2 und Vergleichsbeispiel 1 (VB 1)

[0044] Die Beispiele 1 - 2 beschreiben die Herstellung von erfindungsgemäßen Gasverteilerstrukturen und damit hergestellten Membran-Elektrodeneinheiten.

[0045] Figur 1 zeigt einen schematischen Querschnitt durch eine erfindungsgemäße Gasverteilerstruktur. (1) bezeichnet den blattförmigen, grobporigen Kohlenstoffträger. Er weist auf jeder Seite eine hydrophobe Schicht (2) auf.

Die Schichten (2) reichen ausgehend von den beiden Oberflächen bis in eine gewünschte Tiefe des Kohlenstoffträgers. Eine der beiden hydrophoben Schichten trägt die Kontaktschicht (3).

Vergleichsbeispiel 1 (VB1):

[0046] Es wurde eine Brennstoffzelle entsprechend CA 2,052,221 hergestellt.

[0047] Kohlefaserpapier mit einer Porosität von 74,1 % und einer Dicke von 200 µm (TGP-H-060 von Toray Inc., Japan) wurde in eine wäßrige PTFE-Dispersion (Hostaflon TF 5032 von Dyneon, Gendorf) getaucht. Nach 10 Minuten wurde das Material herausgenommen. Nach dem Abfließen der oberflächlich anhaftende Dispersion wurde das Kohlefaserpapier 10 bis 15 Minuten lang an der Luft getrocknet. Zum Verschmelzen des in die Struktur eingebrachten PTFE wurde das imprägnierte Kohlefaserpapier auf einer heißen Stahlplatte 10 bis 15 Sekunden lang gesintert. Die Temperatur der Platte lag in einem Bereich von 350 bis 410 °C.

[0048] Durch Anpassen der PTFE-Konzentrationen in der Dispersion wurden Kohlefaserpapiere mit einem PTFE-Gehalt von 9,3 Gew.-% für die Anode und 4,5 Gew.-% für die Kathode einer Brennstoffzelle hergestellt.

Beispiel 1:

[0049] Es wurden Anoden-Gasverteilerstrukturen und Kathoden-Gasverteilerstrukturen gemäß der vorliegenden Erfindung angefertigt und zu kompletten Membran-Elektrodeneinheiten verarbeitet.

[0050] Als Basis für die Gasverteilerstrukturen diente wie in Vergleichsbeispiel 1 Kohlefaserpapier mit einer Porosität von 74,1 % und einer Dicke von 200 µm (TGP-H-060 von Toray Inc., Japan). Zur Aufbringung der hydrophoben Schichten wurden 5 g PTFE-Pulver Hostaflon TF1740 (Dyneon Gendorf) mit einer mittleren Korngröße von 25 µm mit 1 g Shellsol D70 (Fa. Shell) angeteigt. Die Mischung wurde durch Rühren zu einer streichfähigen Masse verarbeitet und mit einem Rakel auf eine der Oberflächen des Kohlefaserpapiers aufgebracht. Dann wurde das beschichtete Kohlefaserpapier im Umlufttrockenschrank bei 100 °C getrocknet. Anschließend wurde die Rückseite nach dem selben Verfahren beschichtet.

[0051] Zum Verschmelzen des aufgetragenen PTFE wurde das Kohlefaserpapier in einem Kammerofen bei 340 bis 350 °C ca. 15 Minuten lang gesintert. Die dabei erhaltenen Kohlefaserpapiere wiesen nach der Behandlung eine Flächenbeladung von 21,15 g PTFE/m² auf. Diese so beschichteten Kohlefaserpapiere dienten im weiteren als Substrate für Anoden-Gasverteilerstrukturen.

[0052] Zur Anfertigung von Substraten für Kathoden-Gasverteilerstrukturen wurde die Menge von Shellsol D70 auf 2 g verdoppelt. Dadurch wurden Kohlefaserpapiere mit einer Flächenbeladung von 10,63 g PTFE/m² erhalten.

[0053] Zur Aufbringung der Kontaktschichten wurden Tinten entsprechend den nachfolgenden Rezepturen hergestellt:

Tabelle 1:

Tinte 1 für die Kontaktschicht der Anoden-Gasverteilerstruktur	
12,88 g	Ruß XC72 (Cabot Inc., USA)
52,52 g	Dipropylenglykol
25,16 g	16,7 %-ige Lösung von Mowital B20H (Clariant, Kelsterbach) in Dipropylenglykol-n-butylether
9,08 g	Hostaflon TF5032 (Dyneon, Gendorf)
0,36 g	VE-Wasser

Tabelle 2:

Tinte 2 für die Kontaktschicht der Kathoden-Gasverteilerstruktur	
12,65 g	Ruß XC72 (Cabot Inc., USA)
50,48 g	Dipropylenglykol
24,37 g	16,7 %-ige Lösung von Mowital B20H (Clariant, Kelsterbach) in Dipropylenglykol-n-butylether
2,95 g	Polyethylenoxid M=300000 (Aldrich, Karlsruhe)
9,22 g	Hostaflon TF5032 (Dyneon, Gendorf)
0,32 g	VE-Wasser

[0054] Die Bestandteile der jeweiligen Tinten gemäß den obigen Rezepten wurden in eine Porzellanschale eingewogen und mit einem Flügelrührer vordispersiert. Die Homogenisierung erfolgte mit Hilfe eines Dreiwalzwerks. Die Viskosität der Tinten wurden mit einem Haake-Rotations-Viskosimeter RV20 bei 100 s^{-1} gemessen.

Tabelle 3:

Eigenschaften der fertigen Tinten		
	Tinte 1	Tinte 2
Viskosität bei 100/s [Pa s]	1,1	10,5
Trockenrückstand [Gew.-%]	22,5	25,2

[0055] Die oben beschriebenen Tinten für Anoden- und Kathoden-Gasverteilerstruktur wurden im Siebdruckverfahren auf eine der beiden hydrophoben Schichten der Kohlefaserpapiere aufgebracht und anschließend bei $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ getrocknet. Die beschichtete Fläche betrug 50 cm^2 . Dieser Vorgang wurde so lange wiederholt, bis die Struktur des Kohlefaserpapiers bedeckt war.

[0056] Anschließend wurden die Gasverteilerstrukturen eine Stunde lang in einem Muffelofen bei $390\text{ }^{\circ}\text{C}$ behandelt. Dabei nahm das Gewicht der aufgetragenen Kontaktschicht um $18,5\%$ im Falle der Anoden-Gasverteilerstrukturen und um $28,5\%$ im Falle der Kathoden-Gasverteilerstrukturen ab. Die Beladung der Substrate mit der calcinierten Kontaktschicht betrug $2,5\text{ mg/cm}^2$. Die Schichtdicke war 15 bis $20\text{ }\mu\text{m}$.

[0057] Mikroskopische Aufnahmen der Gasverteilerstrukturen zeigen, dass sich auf beiden Seiten der grobporigen Schicht eine hydrophobe Schicht befindet, die als Hauptbestandteil PTFE enthält. Die Dicke dieser Schicht beträgt 12 bis $15\text{ }\mu\text{m}$ im Falle des Anodengasverteilerstruktur und 5 bis $10\text{ }\mu\text{m}$ im Falle der Kathodengasverteilerstruktur. Entsprechend dieser Schichtstärke kann der Anteil des PTFE in den hydrophoben Schichten mit Hilfe des Flächengewichts und der PTFE-Beladung des Kohlefasersubstrats zu 54 bis 58 Gew.-% berechnet werden. Die elektrische Stromleitung in den hydrophoben Schichten wird durch den faserförmigen Kohlenstoff des Kohlefaserpapiers gewährleistet. Darüber hinaus stellt das Kohlefaserpapier eine ausreichend Porosität in den hydrophoben Schichten für den Gastransport sicher. Entsprechend der Flächenbeladung an PTFE, den ermittelten Schichtstärken und der Dichte von PTFE ($2,0\text{ g/cm}^3$) haben die hydrophoben Schichten eine Restporosität von etwa 53% des ursprünglichen Porenvolumens.

Beispiel 2:

[0058] In einer zweiten Versuchsserie wurden die hydrophoben Schichten nach einem alternativen Verfahren in den Kohlenstoffträger eingebracht. Statt der Beschichtung des Kohlenstoffträgers mit einer Paste eines hydrophoben Polymers wurden PTFE-Folien auf die Oberflächen des Kohlenstoffträgers aufgelegt.

[0059] Als Kohlenstoffträger diente wieder das schon in Beispiel 1 verwendete Kohlefaserpapier mit einer Porosität von $74,1\%$ und einer Dicke von $200\text{ }\mu\text{m}$ (TGP-H-060 von Toray Inc., Japan). Es wurde auf jeder Seite mit je einer $0,030\text{ mm}$ dicken Folie aus porösem ePTFE (Dichte: $0,38\text{ g/cm}^3$, TETRATX von W.L. Gore & Associates) zusammengebracht und das ganze mehrschichtige Gebilde zwischen zwei Edelstahlblechen (Stärke 1 mm) befestigt. Das so vorbereitete Paket wurde in einem Kammerofen bei 340 bis $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ ca. 15 Minuten lang gesintert. Anschließend wurden die Edelstahlplatten entfernt. Die dabei erhaltenen Kohlefaserpapiere wiesen nach der Behandlung eine Flächenbeladung von 17 g PTFE/m^2 auf. Diese Kohlefaserpapiere dienen im weiteren als Substrate für Anoden-Gasverteilerstrukturen.

[0060] Der gleiche Versuch wurde mit zwei ePTFE Folien mit einer Dicke von $0,015\text{ mm}$ (Dichte: $0,38\text{ g/cm}^3$, TETRATX von W.L. Gore & Associates) wiederholt. Dabei wurden Kohlefaserpapiere mit einer Flächenbeladung von $9,3\text{ g PTFE/m}^2$ erhalten. Diese Kohlefaserpapiere dienen im weiteren als Substrate für Kathoden-Gasverteilerstrukturen.

[0061] Die in Beispiel 1 beschriebenen Tinten für die Kontaktschichten der Anoden- und Kathoden-Gasverteilerstrukturen wurden im Siebdruckverfahren auf die mit den hydrophoben Schichten versehenen Kohlefaserpapiere aufgebracht und anschließend bei $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ getrocknet. Die beschichtete Fläche betrug 50 cm^2 . Dieser Vorgang wurde so lange wiederholt, bis die Struktur des Kohlefaserpapiers bedeckt war.

[0062] Anschließend wurden die Gasverteilerstrukturen eine Stunde lang in einem Muffelofen bei $390\text{ }^{\circ}\text{C}$ behandelt. Dabei nahm das Gewicht der aufgetragenen Kontaktschicht um $18,5\%$ im Falle der Anoden-Gasverteilerstrukturen und um $28,5\%$ im Falle der Kathoden-Gasverteilerstrukturen ab. Die Beladung der Substrate mit der calcinierten Kontaktschicht betrug $2,5\text{ mg/cm}^2$. Die Schichtdicke war 15 - $20\text{ }\mu\text{m}$.

[0063] Mikroskopische Aufnahmen der Gasverteilerstrukturen zeigen, dass sich auf beiden Seiten der grobporigen Schicht eine hydrophobe Schicht befindet, die als Hauptbestandteil PTFE enthält. Die Dicke dieser Schicht ist 10 bis $15\text{ }\mu\text{m}$ im Falle der Anoden-gasverteilerstruktur und 5 bis $8\text{ }\mu\text{m}$ im Falle der Kathodengasverteilerstruktur. Entsprechend

dieser Schichtstärke kann der Anteil des PTFE in den hydrophoben Schichten mit Hilfe des Flächengewichts und der PTFE-Beladung des Kohlefasersubstrats zu 58 Gew.-% berechnet werden. Die elektrische Stromleitung in den hydrophoben Schichten wird durch den faserförmigen Kohlenstoff des Kohlefaserpapiers gewährleistet. Darüber hinaus stellt das Kohlefaserpapier eine ausreichend Porosität in den hydrophoben Schichten für den Gastransport sicher. Entsprechend der Flächenbeladung an PTFE, den ermittelten Schichtstärken und der Dichte von PTFE (2,0 g/cm³) haben die hydrophoben Schichten eine Restporosität von etwa 54 bis 58 % des ursprünglichen Porenvolumens.

Elektrochemische Prüfungen

[0064] Die nach Vergleichsbeispiel 1 und Beispiel 1 und 2 hergestellten Anoden- und Kathoden-Gasverteilerstrukturen wurden zusammen mit einer mit Katalysator beschichteten Membran, die entsprechend der Vorschrift aus US-PS 5,861,222 Vergleichsbeispiel 1 hergestellt wurde, in eine Brennstoffzellen-Prüfzelle mit einer aktiven Zellenfläche von 50 cm² eingebaut. Die Katalysatorbeladung der Membran-Elektrodeneinheit und weitere technische Daten sind in der folgenden Tabelle angegeben:

Tabelle 5:

Membran	Nafion 112
Anodenkatalysator	40% PtRu(1:1) auf Vulcan XC72
Pt-Beladung (Anode)	0,3 mg/cm ²
Kathodenkatalysator	40% Pt auf Vulcan XC72
Pt-Beladung (Kathode)	0,4 mg/cm ²

[0065] Bei den Leistungstests wurde als Anodengas eine Brenngas-Mischung aus 45 Vol.-% H₂, 31 Vol.-% N₂, 21 Vol.-% CO₂, 50 ppm CO mit einem Airbleed von 3 Vol.-% Luft eingesetzt. Diese Brenngas-Mischung simuliert ein Reformatgas, welches durch Reformieren von Kohlenwasserstoffen mittels Dampfreformierung und nachfolgenden Reinigungsstufen zur Verminderung des Kohlenmonoxidgehaltes erhalten werden kann. Als Kathodengas wurde Luft verwendet. Die Zelltemperatur betrug 75 °C. Der Druck der Arbeitsgase war 1 bar (absolut). Die Stöchiometrie der Gase war 1,1 (Anodengas) und 2,0 (Kathodengas).

[0066] Die gemessenen Zellspannungen im Luftbetrieb in Abhängigkeit von der Stromdichte sind in Figur 2 für die Zellen von Vergleichsbeispiel 1 und Beispiel 1 und 2 dargestellt.

[0067] Man erkennt, dass die Membran-Elektrodeneinheiten mit den erfindungsgemäßen Gasverteilerstrukturen eine deutlich verbesserte elektrische Leistung im Vergleich zum Stand der Technik (VB1) liefern.

[0068] Tabelle 6 zeigt die bei einer Belastung der Zellen mit einer Stromdichte von 600 mA/cm² gemessenen Zellspannungen.

Tabelle 6:

Zellspannungen im Reformat/Luftbetrieb bei 600 mA/cm ²	
Beispiel	Zellspannung [mV]
Vergleichsbeispiel 1	560
Beispiel 1	629
Beispiel 2	622

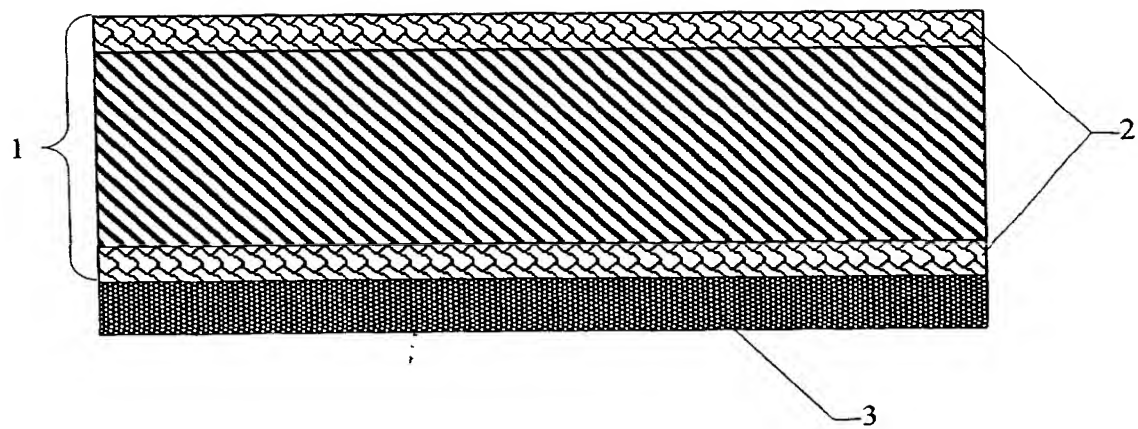
Patentansprüche

- Gasverteilerstruktur für Polymerelektrolyt-Brennstoffzellen enthaltend einen hydrophobierten, blattförmigen Kohlenstoffträger, der von zwei Oberflächen begrenzt wird, sowie eine Kontaktschicht auf einer der beiden Oberflächen des Kohlenstoffträgers aus einer innigen Mischung aus wenigstens einem hydrophoben Polymer und feinteiligen Kohlenstoffpartikeln mit einem Anteil der Kohlenstoffpartikel am Gesamtgewicht der Kontaktschicht von 40 bis 90 Gew.-%, wobei das hydrophobe Polymer ausgewählt ist aus der Gruppe Polyethylen, Polypropylen und Polytetrafluorethylen,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Hydrophobierung des Kohlenstoffträgers aus wenigstens einem hydrophoben Polymer besteht und auf zwei Schichten beschränkt ist, die jeweils von den beiden Oberflächen des Kohlenstoffträgers bis in eine Tiefe

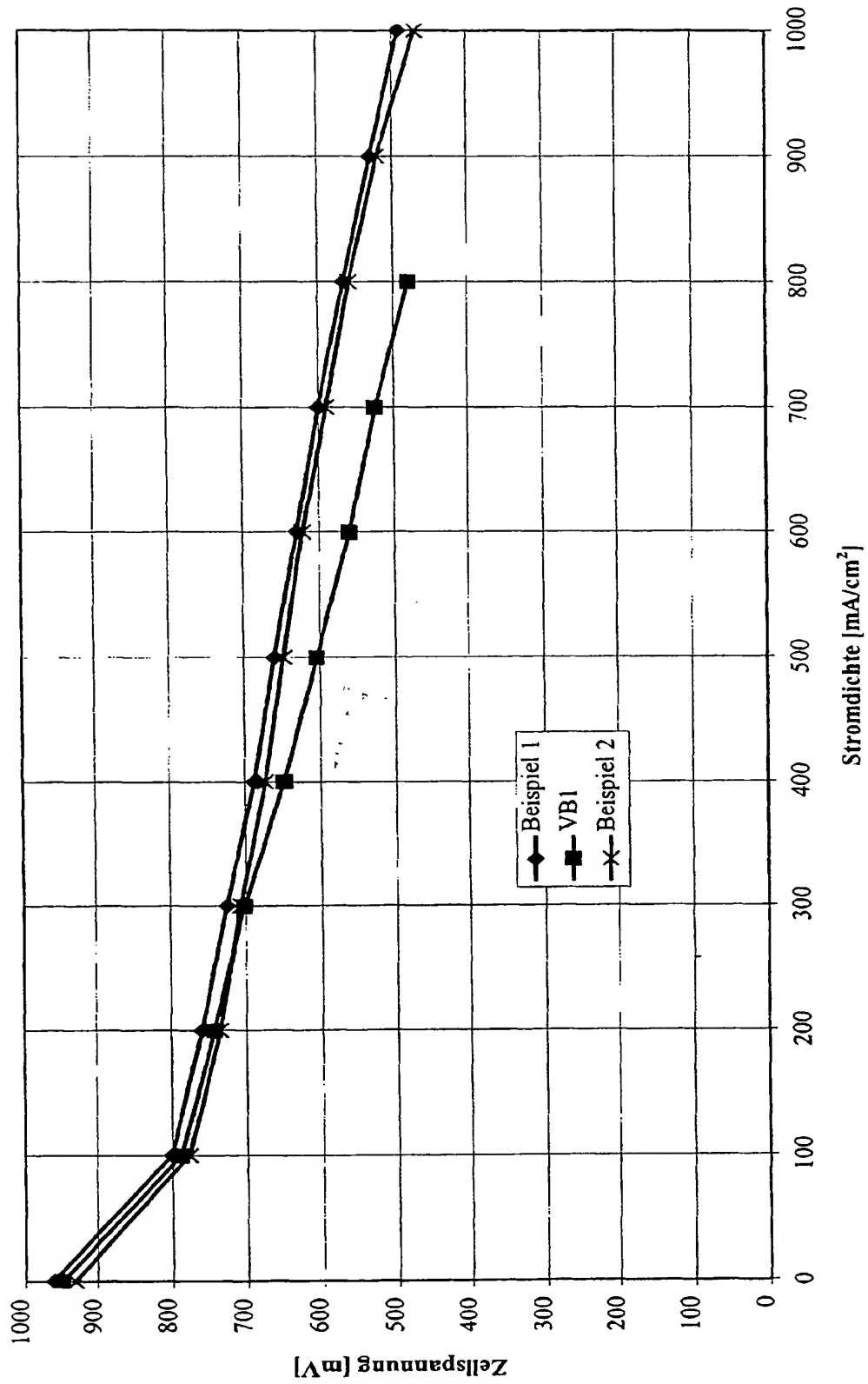
von 5 bis 40 µm reichen und das Porenvolumen des Kohlenstoffträgers im Bereich der hydrophoben Schichten zu 20 bis 60% ausfüllt.

- 5 2. Gasverteilerstruktur nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
daß die beiden hydrophoben Schichten wenigstens ein hydrophobes Polymer ausgewählt aus der Gruppe Polyethylen, Polypropylen und Polytetrafluorethylen enthalten.
- 10 3. Gasverteilerstruktur nach einem der vorstehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Kontaktschicht eine Dicke von 5 bis 100 µm und der Kohlenstoffträger eine Dicke von 100 bis 400 µm aufweisen.
- 15 4. Gasdiffusionselektrode für Brennstoffzellen aus einer Gasverteilerstruktur und einer Elektrodenschicht,
dadurch gekennzeichnet,
daß sie eine Gasverteilerstruktur nach einem der vorstehenden Ansprüche enthält und die Elektrodenschicht auf die Kontaktschicht der Gasverteilerstruktur aufgebracht ist.
- 20 5. Membran-Elektrodeneinheit für Brennstoffzellen aus einer Polymerelektrolyt-Membran und beidseitig aufgetragenen Gasdiffusionselektroden,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Membran-Elektrodeneinheit wenigstens eine Gasdiffusionselektrode nach Anspruch 4 enthält.
- 25 6. Polymerelektrolyt-Brennstoffzelle,
dadurch gekennzeichnet,
daß sie eine Membran-Elektrodeneinheit nach Anspruch 5 enthält.
- 30 7. Verfahren zur Herstellung einer Gasverteilerstruktur nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
dass der Kohlenstoffträger nacheinander auf jeder Seite mit einer Paste aus einem pulverförmigen, hydrophoben Polymer und einer flüssigen Phase beschichtet und getrocknet wird und die so gebildete dreischichtige Struktur anschließend zur Versinterung des hydrophoben Polymers calciniert wird und dass danach auf eine der beiden hydrophoben Schichten die Kontaktschicht unter Verwendung einer Tinte, welche ein hydrophobes Polymer und feine Kohlenstoffpartikel enthält, aufgebracht, getrocknet und erneut calciniert wird, wobei es sich bei der flüssigen Phase der Paste um Wasser oder um organische Flüssigkeiten oder Mischungen davon handelt.
- 40 8. Verfahren zur Herstellung einer Gasverteilerstruktur nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
daß auf beide Seiten des Kohlenstoffträgers eine dünne Folie aus hydrophobem Polymer aufgelegt und durch Anwendung von Druck und Hitze mit dem Kohlenstoffträger verbunden wird und daß danach auf eine der beiden hydrophoben Schichten die Kontaktschicht unter Verwendung einer Tinte, welche ein hydrophobes Polymer und feine Kohlenstoffpartikel enthält, aufgebracht, getrocknet und erneut calciniert wird.
- 45 9. Verfahren zur Herstellung einer Gasverteilerstruktur nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
daß der Kohlenstoffträger mit einer ein hydrophobes Polymer enthaltenden Dispersion imprägniert und danach unter freiem Luftzutritt zu seinen beiden Oberflächen getrocknet und anschließend zur Versinterung des Polymers calciniert wird und daß danach auf eine der beiden hydrophoben Schichten die Kontaktschicht unter Verwendung einer Tinte, welche ein hydrophobes Polymer und feine Kohlenstoffpartikel enthält, aufgebracht, getrocknet und
50 erneut calciniert wird.

55



Figur 1



Figur 2

THIS PAGE BLANK (USPTO)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)